

有機系半導体材料の構造制御とその光・電子特性 評価に関する研究

著者	平石 謙太郎
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	理博第2508号
URL	http://hdl.handle.net/10097/50784

氏名・（本籍）	ひら いし けんたろう 平 石 謙太郎
学位の種類	博士（理 学）
学位記番号	理博第2508号
学位授与年月日	平成21年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科，専攻	東北大学大学院理学研究科（博士課程）化学専攻
学位論文題目	有機系半導体材料の構造制御とその光・電子特性評価に関する研究
論文審査委員	（主査） 教授 及 川 英 俊 教授 和 田 健 彦, 福 村 裕 史 准教授 笠 井 均

論文目次

- 第1章 序論
- 第2章 熱電性能の評価方法
- 第3章 導電性ポリチオフェンの作製
- 第4章 ポリチオフェン電解重合膜の熱電特性
- 第5章 ポリチオフェン電解重合膜の構造変化による熱電性能への影響
- 第6章 電荷移動錯体（Cu-TCNQ）のナノ結晶化
- 第7章 Cu-TCNQ ナノ結晶の物性評価
- 第8章 Cu-TCNQ ナノ結晶の電気特性評価
- 第9章 総括

論文内容要旨

第1章 序論

現在、地球環境問題への早急な対応が迫られている。そこで、地球環境負荷を低減できる材料として熱電材料が注目されている。現状の熱電材料は、1) 重金属主体の無機材料、2) 高い製造エネルギーコスト、3) 分離回収が困難などの問題を抱えている。豊富な資源、低製造エネルギーコスト、分離回収性などの要件を兼ね備えた材料として導電性高分子が注目される。しかし、導電性高分子における熱電材料としての研究は皆無に等しい。

その要因の1つとして、導電性高分子におけるN型材料の開発が困難なことが挙げられる。そこで代替材料として注目されるのが有機系半導体の一種である電荷移動錯体である。電荷移動錯体は金属性、超伝導性、磁性を示すなど、分子設計の多様性からも非常に興味深い物質群である。しかし、電荷移動錯体

結晶はその加工性の悪さから有効に活用されていない。この問題の解決策としてナノ結晶化が考えられる。電荷移動錯体において結晶型およびサイズ制御されたナノ結晶の作製が可能となれば、種々のデバイスへのさらなる応用展開が期待される。

本研究では、ポリチオフェン電解重合膜および Cu-TCNQ ナノ結晶の構造制御と熱電特性評価を目的とした。

第2章 熱電性能の評価方法

熱電性能指数は導電率、ゼーベック係数、熱伝導率で決定される。特にポリチオフェンのような導電性高分子においては、無機材料に比べ測定が困難であり測定法には注意が必要である。そこで、有機化合物においても正確な導電率及びゼーベック係数の測定を行うため測定装置の作製し、測定に用いた。また、導電機構などを解析するためにホール移動度およびキャリア濃度の測定、そして導電率の温度依存性の測定も自作の装置を用いて行った。

第3章 導電性ポリチオフェンの作製

ポリアルキルチオフェン類のこれまでの研究例において、側鎖が短くなるに従いゼーベック係数が高くなることに着目した。そこでアルキル側鎖を持たないポリチオフェン膜の作製を試みた。ここで問題となるのが、側鎖を持たないポリチオフェンは有機溶媒に不溶であり成型が困難であることである。この問題を解決するために電解重合法によりポリチオフェン膜を作製した。チオフェンの電解重合では陽極上で反応が進むため、陽極上にフィルムとしてポリチオフェンが形成される。このときドーパントを電解質として用いれば、同時にドーピングも行われるためプロセスとしても最適である。溶媒としてニトロベンゼン、電解質およびドーパントとして過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム ($n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$) を用いた。重合条件としてチオフェンおよび電解質の濃度、電流値、重合温度を制御、最適化した。

第4章 ポリチオフェン電解重合膜の熱電特性

これまでの高分子系材料に比べポリチオフェン電解重合膜は高導電率域において優れたゼーベック係数を示した。また、導電率が増加するに従い熱電性能指数も増加する傾向を示した。これはポリアルキルチオフェン類の低導電率域で優れた熱電性能指数を示すという傾向と全く逆となっている。導電率 200 S cm^{-1} 、ゼーベック係数 $26 \mu\text{V K}^{-1}$ において熱電性能指数は $1.4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ を達成した。これは Bi-Te 系の $1/20$ の値となっている。この値は導電率の観点からすると、高分子系において一番優れているといえる。実用化に向けさらなる向上が望まれる。

一方、移動度の測定からは、導電率の増加にはキャリア濃度の増加よりも移動度の増加が大きく影響していることが確認された。

第5章 ポリチオフェン電解重合膜の構造変化による熱電性能への影響

重合膜の構造解析を SEM 観察、XRD 測定から行った。その結果、膜構造が緻密になり結晶性が向上するに従い導電率は増加した。導電率の増加は膜構造の変化に伴う移動度の増加が大きく影響しており、そのため導電率が増加するに従い熱電性能指数も増加したと考えられる。このように導電性高分子においてその膜構造制御を行うことで、優れた熱電性能を発現させることに成功した。

また、導電機構の解析から高導電率膜と低導電率膜ではホッピングの機構が異なっていることが示唆された。このように、構造が導電機構に影響を及ぼしており、これが移動度の変化を引き起こしていると予

想された。

第6章 電荷移動錯体 (Cu-TCNQ) のナノ結晶化

N 型材料として、導電性やスイッチング特性などユニークな物性を有する Cu-TCNQ に着目した。Cu-TCNQ は Phase I と Phase II の 2 種類の結晶型を有しており、導電性など特異な物性を発現するのは Phase I である。このような Cu-TCNQ において、サイズ、結晶型、形状制御されたナノ結晶の作製を行った。有機ナノ結晶の作製法として挙げられるのが再沈法である。一般に耐熱性に乏しい有機化合物におけるナノ結晶作製法として、再沈法は優れた手法である。しかし、Cu-TCNQ は一般的な有機溶媒に溶けにくく、従来の再沈法を適用することができない。そこで、化学的還元および陽イオン交換プロセスを再沈法に導入することで、Cu-TCNQ ナノ結晶の作製を試みた。

還元再沈法では、 NaBH_4 により Cu^{2+} が還元され、さらに TCNQ と反応することで Cu-TCNQ ナノ結晶を得た。陽イオン交換再沈法では、可溶性の銅塩と Li-TCNQ を用い、陽イオン交換により不溶性の Cu-TCNQ がナノ結晶として生成する。還元再沈法では NaBH_4 と TCNQ の濃度を、陽イオン交換再沈法では銅塩と Li-TCNQ の濃度を操作することでナノ結晶のサイズ制御を行った。陽イオン交換再沈法ではキュービックもしくは球状のナノ結晶の、還元再沈法ではロッドからファイバー状のナノ結晶の作製に成功した。両方法を合わせると 20 nm ～ 数 μm まで幅広い領域でサイズ制御に成功した。

第7章 Cu-TCNQ ナノ結晶の物性評価

まず、Cu-TCNQ ナノ結晶の構造解析を行った。Cu-TCNQ は 2 種類の結晶型を有している。また異方性を持つことから、結晶型だけでなく形状の物性へ及ぼす影響は大きい。XRD パターンからは作製したナノ結晶全てが Phase I であることが確認された。また TEM 観察からは、結晶の長軸方向に垂直な間隔 3.97 Å の格子縞が確認された。即ち、ナノ結晶の長軸方向が結晶の $[100]$ 方向と一致している。この方向は TCNQ 分子の π -スタッキングによりバンドが形成されることから、ナノ結晶のサイズ変化により基礎物性や電気特性などへの影響が期待される。Cu-TCNQ ナノ結晶のラマンスペクトルからは、 ν_4 バンドがシフトしており、TCNQ はアニオンラジカルとなっていることが確認された。しかし、僅かであるが TCNQ ジアニオンによる ν_4 バンドも確認された。これは、バルク結晶では確認されずナノ結晶特有の現象である。元素分析の結果、ナノ結晶では Cu 含有量が 50 % よりも大きな値となっていた。TCNQ に比べ Cu の含有量が多くなっていることから、電荷のバランスをとるため、TCNQ ジアニオンが生成したと考えられる。さらに、結晶サイズの増加に伴い Cu 含有量は増加した。

Cu-TCNQ ナノ結晶の UV-Vis-NIR 吸収スペクトルにおいて、近赤外領域のピークは結晶サイズが増加するに従い、長波長シフトしており、Cu-TCNQ ナノ結晶においてサイズ効果を示すことが確認された。このサイズ効果にはジアニオンによる影響も関与していると考えられる。

第8章 Cu-TCNQ ナノ結晶の電気特性評価

ゼーベック係数が負であることから、Cu-TCNQ ナノ結晶が N 型であることを確認した。Cu-TCNQ ナノ結晶では、結晶サイズが増加するに従い、導電率および熱電性能指数は増加しサイズ 1 μm 付近で極大を示した。それ以上のサイズでは導電率、性能指数ともに減少した。これは、Cu 含有量の増加が関係しており、結晶サイズが増加すると TCNQ ジアニオンが増加することから導電率が増加するが、Cu 含有量が増加しすぎると逆に結晶構造が乱され、導電率が減少したと考えられる。このように、熱電性能は結晶構造や TCNQ ジアニオンの影響を受けており、それらを制御することで熱電性能を向上させることが

可能である。電荷移動錯体におけるこのような熱電材料としての試みは初めてであり、有機系 N 型熱電材料の可能性を示すことに成功した。

また、Cu-TCNQ に特有の物性であるスイッチング特性についても検討を行った。その結果、ナノ結晶は TCNQ ジアニオンを含む影響で多段階でのスイッチングを示した。これは、バルク結晶では観測されず、ナノ結晶特有の物性であり、Cu 含有量に伴う TCNQ ジアニオンの生成との関連性が予想される。このように Cu-TCNQ をナノ結晶化することでナノ結晶特有の物性を発現させることに成功した。

第 9 章 総括

以上の結果より、有機系半導体材料において、P 型及び N 型熱電材料の作製を行い、その可能性を示した。また、膜構造の最適化により熱電性能制御に成功した。

論文審査の結果の要旨

平石謙太郎提出の本論文では、従来の重金属系熱電材料に代わり、地球環境負荷も軽減できる有機系熱電材料の創製を目指した P 型有機系半導体（導電性高分子ポリチオフェン）とあらたな N 型有機系半導体（電荷移動錯体 Cu-TCNQ）材料化と基礎物性評価を系統的に行った。

第 2 章では、導電率とゼーベック係数の高精度な測定および導電機構を解析するためのホール移動度、キャリア濃度とその温度依存性を評価するための自作の測定装置を完成させた。

第 3 章では、ゼーベック係数が最も高いと期待されるアルキル側鎖無置換ポリチオフェンの作製を行った。ポリチオフェンは通常の有機溶媒に不溶であるために成形が困難となる。この問題を解決するために電解重合法を採用した。陽極上にポリチオフェン薄膜が生成するが、溶媒としてニトロベンゼンを選択し、電解質およびドーパントとして過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウムを用いた。チオフェンモノマーおよび電解質濃度、電流値、重合温度の最適化を図った。

第 4 章では、ポリチオフェン薄膜のゼーベック係数、熱電性能指数を評価した。これまでのポリアルキルチオフェンとは明らかに異なり、高導電率域において優れたゼーベック係数を示した。また、導電率とともに熱電性能指数も増加する傾向を示した。導電率 200 S cm^{-1} 、ゼーベック係数 26 mV K^{-1} において熱電性能指数は $1.4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ を達成し、Bi-Te 系の $1/20$ の値となった。これにより、P 型有機系熱電材料としてのポリチオフェンの可能性を提示できた。

第 5 章では、ポリチオフェン薄膜の構造評価を SEM 観察および XRD 測定から行い、稠密な膜構造が高い移動度、導電率の要因であることを明らかにした。また、導電機構（ホッピング機構）における膜構造との相関関係を解明した。

第 6 章では、従来の再沈法をベースに化学還元あるいは陽イオン交換プロセスを導入し、通常の有機溶媒に難溶な Cu-TCNQ のナノ結晶化に成功した。還元剤濃度、TCNQ 濃度、銅塩と Li-TCNQ の濃度の最適化により、サイズ、晶系、形状の制御が可能となった。陽イオン交換再沈法ではキュービック、球状のナノ結晶、還元再沈法ではロッドからファイバー状のナノ結晶の作製に成功した。両方法を合わせると $20 \text{ nm} \sim$ 数 μm まで幅広い領域でサイズ制御に成功した。

第 7 章では、Cu-TCNQ ナノ結晶の構造解析と電子状態について議論した。XRD 測定から、Phase I であると確認した。また TEM 像から、長軸方向に垂直な間隔 3.97 \AA の格子縞が確認され、これはナノ結晶の長軸方向が $[100]$ 方向と一致している。この方向は TCNQ 分子の π -スタッキング構造が形成されることから、サイズに依存した物性変化が期待される。ラマンスペクトルの ν_4 バンドのシフトから、TCNQ はアニオンラジカルである。さらに、僅かであるが TCNQ ジアニオンによる ν_4 バンドも確認された。これはナノ結晶特有の現象である。元素分析より、Cu 含有量が 50 % よりも大きく、電荷のバランスをとるため、TCNQ ジアニオンが生成したと考えられる。一方、吸収スペクトルにおける近赤外領域のピークは結晶サイズの増加とともに、長波長シフトし、サイズ効果が確認された。

第 8 章では、負のゼーベック係数から、Cu-TCNQ ナノ結晶が N 型であることを確認した。結晶サイズが増加とともに、導電率および熱電性能指数も増加し、サイズ $1 \mu\text{m}$ 付近で極大を示した。これは Cu 含有量、TCNQ ジアニオンおよび結晶構造の乱れと密接に関連していることが明らかとなった。電荷移動錯体における熱電材料としての試みは初めてであり、有機系 N 型熱電材料の可能性を示すことに成功した。また、スイッチング特性についても検討を行った。その結果、Cu-TCNQ ナノ結晶は、TCNQ ジアニオンを含む影響で多段階でのスイッチングを示した。

第 9 章では本論文を総括した。つまり、有機系半導体材料において、P 型および N 型熱電材料の作製

を行い、その可能性を示した。また、膜構造の最適化により熱電性能制御に成功した。

以上、本論文は著者が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、平石謙太郎提出の博士論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。